

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии PhD по специальности «6D071000 – Материаловедение и технология новых материалов» Ермухамед

Даны на тему: **«Оптические и структурные свойства микроструктурированного кремния, полученного металл-стимулированным химическим травлением»**

Общая характеристика работы. Исследование физико-химических свойств и применение микроструктурированных материалов для приложений альтернативной энергетики является одним из ключевых приоритетных направлений развития современной науки о материалах. Настоящая диссертационная работа на соискание степени доктора PhD посвящена исследованию корреляции структурных и оптических свойств микроструктурированного кремния для использования в приложениях водородной энергетики. В работе рассматривается влияние морфологии и оптических свойств кремниевых микроструктур, получаемых металл-стимулированным химическим травлением на эффективность генерации водорода при их взаимодействии с водой и водно-спиртовыми растворами. В качестве практического применения показано, что исследуемые структуры могут быть успешно использованы для эффективной генерации водорода как за счет химической реакции окисления поверхности структур, так и за счет фотокаталитических реакций на окисляющейся поверхности.

Актуальность темы. Наличие нехарактерных физических свойств у наноструктурированных материалов, отличающихся от объемных материалов делают их перспективными материалами для различных приложений. Особый интерес исследователей проявляется к полупроводниковым наноматериалам, так как они являются основным материалом современной электроники, интеграция с которой является неотъемлемой частью успешного применения во многих направлениях. Среди полупроводниковых материалов кремниевые микро- и наноструктуры являются одними из наиболее часто исследуемых материалов, область применения которых простирается от нанoeлектроники до биомедицины. Хотя на сегодняшний день авторитетными научными изданиями опубликованы сотни различных обзоров, описывающих различные свойства кремниевых микро- и наноструктур, все еще остаются открытыми вопросы касательно корреляции структурных особенностей с их физическими свойствами с целью прецензионного управления в различных применениях.

Также, стоит отметить, что кремниевые микро- и наноструктуры могут быть получены недорогим и простым в исполнении методом металл-стимулированного химического травления, привлекающее все большее внимание исследователей в последние годы. Метод металл-стимулированного химического травления является одним из методов понижения размерности кремниевых материалов, пригодных к использованию в промышленных масштабах, что делает материалы полученные этим методом еще более привлекательными с практической точки зрения.

Одним из перспективных применений кремниевых микро- и наноструктур является водородная энергетика, основанная на использовании молекулярного водорода в качестве топлива. Поскольку доля альтернативной энергетики в производстве потребляемой электроэнергии становится все больше с каждым годом, постоянно идет поиск как новых материалов для получения доступной энергии, так и оптимизация уже существующих технологий. Успехи в развитии ряда водородных технологий (таких как топливные элементы, транспортные системы на водороде, металлогидридные и многие другие) указывают на то, что использование водорода в ряде случаев экономически целесообразно уже сейчас. В качестве перспективного материала для водородной энергетики может послужить и микроструктурированный кремний, так как, данный материал недорогой, химически активный и обладает рядом других уникальных свойств. В настоящий момент активно ведутся работы по исследованию фотокаталитических свойств кремниевых микро- и наноструктур и их применению для разложения воды и генерации молекулярного водорода таким образом. Также с помощью фоторазложения непригодной для питья и орошения воды на составляющие газы водород и кислород, и затем восстановления в жидкой фазе, можно технически реализовать недорогие химические реакторы по очистке воды.

Принимая во внимание приведенное выше, ясно, что проведение исследований по детальному изучению структурных свойств и их влиянию на другие физические свойства кремниевых микроструктур с целью их использования для генерации водорода, является на сегодняшний день актуальной задачей как для современного материаловедения, так и для водородной энергетике в целом.

Целью работы является определение оптимальных условий формирования кремниевых микроструктур и выявление закономерностей влияния структурных и оптических свойств исследуемых микроструктур на эффективность генерации водорода при реакциях их взаимодействия с водой и водными растворами для применения в водородной энергетике.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- исследовать особенности формирования кремниевых микроструктур на поверхности кремниевых монокристаллических пластин р- и n-типа проводимости методом металл-стимулированного химического травления;
- исследовать структурные свойства кремниевых микроструктур, морфологию их поверхности и химический состав приповерхностных слоев;
- исследовать оптические свойства кремниевых микроструктур и их взаимосвязь со структурными особенностями;
- исследовать зависимость эффективности генерации водорода от морфологии и оптических свойств кремниевых микроструктур.

Объектом исследования являются кремниевые микроструктуры.

Предметом исследования являются закономерности влияния морфологии и оптических свойств кремниевых микроструктур на эффективность генерации водорода при их взаимодействии с водой и водными растворами.

Методы исследования. Физико-химические свойства кремниевых микроструктур, полученных металл-стимулированным химическим травлением исследовались с помощью следующих методов: сканирующая электронная микроскопия, спектрофотометрия, ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, спектроскопия околопорогового поглощения рентгеновского излучения. Количество генерируемого водорода при взаимодействии исследуемых кремниевых микроструктур с водой и водными растворами измерялось с помощью метода газовой хроматографии.

Научная новизна работы заключается в том, что:

- впервые экспериментально показано, что у основания высоколегированных кремниевых микроструктур n-типа проводимости образуется пористый слой, наличие которого приводит к увеличению эффективности генерации водорода в среднем в 2 раза по сравнению с использованием низколегированных микроструктур n- и p-типа проводимости за счет увеличения удельной площади активной пассивированной поверхности.

- впервые метод спектроскопии околопорогового поглощения рентгеновского излучения был использован для измерения спектров поглощения рентгеновского синхротронного излучения вблизи края поглощения кремния $L_{2,3}$ и края поглощения К кислорода кремниевых микроструктур, получаемых методом металл-стимулированного химического травления по всей их длине, что позволило на глубине до 10 нм более точно определить элементный и фазовый состав поверхностных слоев кремниевых микроструктур.

- проведено детальное исследование взаимосвязи структурных и оптических свойств вертикально ориентированных массивов кремниевых нитеобразных микроструктур, исследована и объяснена зависимость коэффициента полного отражения от геометрических параметров слоев кремниевых микроструктур, получаемых металл-стимулированным химическим травлением, в широком спектральном диапазоне 250-2200 нм.

- впервые рассмотрены механизмы генерации водорода при взаимодействии кремниевых вертикально ориентированных микроструктур с водой под освещением светодиодным источником белого света. Экспериментально установлено, что генерация водорода происходит в следствие комплексного процесса, состоящего из преимущественно окисления поверхности кремниевых микроструктур и параллельного фотоиндуцированного разложения молекул воды на субоксидных группах SiO_x (где $1.3 < x < 1.7$).

Основные положения, выносимые на защиту

1. В процессе металл-стимулированного химического травления высоколегированных ($n \geq 10^{20} \text{ см}^{-3}$) кремниевых монокристаллических пластин n-типа в растворе 5М HF: H_2O_2 (30%) при объемном соотношении (10:1) в течение 10 минут происходит образование дополнительного слоя пористого кремния толщиной 2.8 ± 0.1 мкм между синтезируемым слоем кремниевых вертикально ориентированных микроструктур и исходной подложкой, наличие которого приводит к росту эффективности генерации водорода в 2 раза по

сравнению с низколегированными микроструктурами, где не происходит формирование дополнительного пористого слоя.

2. Впервые методом спектроскопии околопорогового поглощения рентгеновского излучения была исследована структура и фазовый состав кремниевых вертикально ориентированных микроструктур, полученных металл-стимулированным химическим травлением по всей их длине, что позволило определить присутствие активных субоксидных групп $\text{SiO}_{1.3}$ и $\text{SiO}_{1.7}$, наличие которых приводит к росту эффективности фотоиндуцированного выделения водорода при взаимодействии этих структур с водой.

3. Кремниевые микроструктуры, полученные методом металл-стимулированного химического травления, характеризуются низкими значениями коэффициента полного отражения света (R) 1-6% в УФ области спектра (250-400 нм), что обусловлено эффектом многократного отражения от стенок вертикально ориентированных КМ и дальнейшим поглощением в структуре, и высокими значениями R (80-90%) в ИК области (900-2000 нм) за счет вклада рассеяния Ми.

4. Генерация молекулярного водорода при взаимодействии высоколегированных кремниевых микроструктур n -типа проводимости с водой под освещением светодиодным источником белого света мощностью 20 мВт/см² происходит за счет комплекса реакций: окисления поверхности микроструктур и фотоиндуцированного разложения молекул воды, катализируемого слоем субоксида кремния SiO_x (где $1.3 < x < 1.7$).

Теоретическая и практическая значимость исследования заключается в том, что представленные в работе результаты исследований структурных и оптических свойств кремниевых микроструктур являются важным вкладом в развитие представлений о физических процессах в микроструктурированных полупроводниковых материалах. Практическая значимость исследований заключается в возможности использования микроструктурированного кремния в процессах генерации водорода для применения в водородной энергетике, а также для очистки грязной воды.

Личный вклад автора. Принимала участие во всех основных этапах исследовательской работы: проводила эксперименты по получению кремниевых микро- и наноструктур методом металл-стимулированного химического травления, спектроскопические измерения, эксперименты по измерению и определению количества выделяемого водорода при химических реакциях между исследуемыми структурами и водными растворами, анализ и обработку данных. Измерения проводились на физико-техническом факультете КазНУ им. аль-Фараби, а также во время стажировок в Лейбницском институте фотонных технологий (г. Йена, Германия).

Апробация работы. Результаты исследований, приведенные в данной работе, были доложены на Международных конференциях: «Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование» (Алматы, Казахстан, 2016), 17th International multidisciplinary scientific geoconference SGEM-2017 «Nano, bio, green and space-technologies for a sustainable future».

(Albena, Bulgaria 2017), X Международная студенческая конференция “Современные глобальные тренды: вызовы и риски для Центральной Азии” (Алматы, 2018), V Международная научная конференция “Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологии и наноматериалов” (Алматы, 2018), 19th International multidisciplinary scientific geoconference SGEM-2019 «Nano, bio, green and space-technologies for a sustainable future» (Albena, Bulgaria 2019).

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждаются публикациями в изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК и в трудах международных научных конференций ближнего и дальнего зарубежья.

Публикации. Основные результаты работы представлены в 13 научных публикациях, из которых 3 статьи опубликованы в международных рецензируемых журналах (Scientific reports IF-4.011; Materials Research Express IF-1.449; Краткие сообщения по физике ФИАН IF-0,325.); 3 статьи в журналах, рекомендованных ККСОН МОН РК – «Известия НАН РК, серия «физико-математическая» серия «химия и технологии» и «Журнал проблем эволюции открытых систем»; 7 работ в трудах международных конференций.

Связь темы диссертации с планами научных работ. Диссертационная работа частично была выполнена в соответствии с планами научно-исследовательского гранта, финансируемого КН МОН РК в 2018-2020 гг.: «Развитие методов оптимизации, ориентированных на широкий класс прикладных задач нанотехнологий», ИРН № AP05133366.

Объем и структура диссертации

Диссертация написана на 101 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех разделов, заключения и списка использованных источников, содержит 57 рисунков и 1 таблицу. Список использованных источников включает 123 наименования.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы и постановке основной научной задачи. Здесь приводятся данные по общим характеристикам кремниевых микро- и наноструктур, по их физическим свойствам, методам получения по принципу «сверху-вниз» и «снизу-вверх», а также об использовании их в качестве материалов для водородной энергетики. Также описывается современное состояние и проблемы водородной энергетики, дается описание основных принципов работы водородных систем.

Во второй главе диссертации описан метод получения исследуемых образцов кремниевых микроструктур, а также применённые в ходе исследований измерительные методики. Именно описана технология формирования микроструктур кремния с помощью металл-стимулированного химического травления монокристаллического кремния. Также во второй главе описаны измерительные методики исследования спектров пропускания, отражения, спектров комбинационного рассеяния света и методы сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии околопорогового поглощения рентгеновского излучения и газовой хроматографии.

Третья глава посвящена обсуждению полученных основных экспериментальных результатов и их анализу.

В диссертационной работе экспериментально были определены оптимальные условия формирования кремниевых микроструктур и выявлены закономерности влияния структурных и оптических свойств исследуемых микроструктур на эффективность генерации водорода при реакциях их взаимодействия с водой и водными растворами для применения в водородной энергетике и получены следующие основные результаты:

1. Детально исследовано влияние условий формирования металл-стимулированного химического травления на структуру результирующих кремниевых микроструктур и морфологию их поверхности. Установлено, что скорость роста КМ на подложке n-типа в 3,5 раза превышает скорость травления кремниевой монокристаллической подложки p-типа. Она изменяется в диапазоне $0,8-0,9 \pm 0,01$ мкм/мин и $1,1-1,4$ мкм/мин $\pm 0,01$ для КМ, полученных при осаждении серебра в течение 15 и 30 секунд соответственно.

2. Определено, что объемное соотношение 10:1 для 5М HF и H₂O₂(30%) является оптимальным составом электролита для МСХТ, при травлении в котором происходит более интенсивное растворение кремния и формируются упорядоченные вертикальные микроструктуры.

3. Установлено, что для КМ полученных на кремнии n-типа наблюдается увеличение пористости с увеличением времени травления. Пористость образцов КМ возрастает с 40 ± 4 % при времени МСХТ 5 минут до 50 ± 5 % при длительности травления 10 минут. Оптимальным временем осаждения наночастиц серебра для получения КМ на кремнии n-типа является длительность в 15 секунд.

4. Показано, что коэффициент полного отражения света в УФ области спектра в КМ, полученных методом МСХТ, для всех образцов сохраняет низкие значения в диапазоне 5-7%, а в видимой области наблюдается возрастание коэффициента, обусловленное ростом диффузной составляющей отражения. Это связано с эффектом локализации света, обусловленным многократным отражением от стенок вертикально ориентированных КМ, и дальнейшим поглощением в структуре. Рост отражения в ИК области объясняется вкладом рассеяния Ми.

5. Из анализа спектров КРС КМ, установлено что с ростом длины КМ наблюдается все большее смещение основного пика кремния в низкочастотную область, с 520 см⁻¹ до 500 см⁻¹, что говорит о наличии новых химических связей на поверхности структур, обусловленных пассивацией поверхности. Также рост полуширины основного пика КРС с ростом толщины слоя КМ указывает на образование менее упорядоченной фазы в структуре КМ. Наблюдение квази-аморфной фазы в спектрах КРС связано с процессами окисления поверхности КМ до диоксида кремния. В среднем этот процесс происходит с примерно одинаковой скоростью для всех исследованных экспериментальных образцов.

6. Экспериментально показано, что при выращивании КМ на поверхности высоколегированных подложек n-типа, дополнительно между массивом КМ и

кремниевой подложкой образуется слой пористого кремния. Таким образом, увеличивается удельная площадь активной поверхности кремниевой микроструктуры. Наличие такой развитой поверхности у высоколегированных кремниевых микроструктур приводит к увеличению количества генерируемого водорода при взаимодействии КМ с водой в ~2 раза по сравнению с КМ на поверхности низколегированного кремния n-типа проводимости. Большой выход водорода происходит предположительно за счет разрыва пассивирующих Si-H связей на поверхности КМ.

7. Согласно результатам исследований поверхности КМ методом XANES локальное расположение атомов кремния и кислорода свидетельствуют о наличии однородной пленки субоксида кремния (SiO_x) толщиной не более 10 нм на поверхности верхнего слоя КМ и в нижней части структур, близкой к подложке. Это подтверждает предположение о том, что генерация водорода при взаимодействии КМ с водой также осуществляется за счет реакции фотоиндуцированного разложения воды на поверхности SiO_x . Вклад фотокаталитического разложения воды за счет присутствия субоксида кремния SiO_x в процесс генерации водорода ниже чем у процесса окисления поверхности, поскольку субоксид кремния нестабилен и современем принимает устойчивый стехиометрический вид SiO_2 .

8. Показано, что реакцию серебряного зеркала можно успешно использовать для максимального покрытия развитой поверхности кремниевых микроструктур, полученных металл-стимулированным химическим травлением.

9. Установлено, что после МСХТ в массивах кремниевых микроструктур присутствуют остаточные частицы серебра, их наличие увеличивает генерацию водорода на ~10% при освещении белым светом. В этом случае наночастицы серебра выполняют роль дополнительных центров рассеяния. Экспериментально показано, что генерация водорода при взаимодействии КМ с водой в темноте происходит за счет окисления поверхности КМ, а при освещении не только за счет окисления, но из-за процесса переноса зарядов.